

報告番号	甲 第 13578 号
------	-------------

主論文の要旨

論文題目 **Design and Development of High-Functional Soft Materials Based on Cross-Linking Chemistry and Self-Assembly**
(架橋の化学及び自己組織化に基づく高性能ソフトマテリアルの設計と開発)

氏 名 梶田 貴都

論文内容の要旨

Chapter 1. Introduction (緒言)

エラストマーやポリマーゲルなどのソフトマテリアルは、室温より低いガラス転移温度 (T_g) を有する高分子を架橋して網目を形成させることで得られる。その架橋点は大別して化学架橋点と物理架橋点があり、前者は共有結合からなるために一般には不可逆的・静的な架橋点である。一方、後者の例としては凝集したハードセグメントや非共有結合などが挙げられる。凝集したハードセグメントからなる物理架橋点は、ABAトリブロック共重合体が自己組織化（自己集合）し、微視的な相分離等をする際に生成し、その融点や T_g 以下の温度では不可逆的・静的である。また、非共有結合性の物理架橋点はポリマー間の水素結合やイオンの凝集によって形成され、一般に可逆的・動的である。

上述したように、室温より高い T_g を有する高分子成分Aと室温より低い T_g を有する高分子成分Bとを連結させたABAトリブロック共重合体は、A成分が凝集して硬い孤立ドメインを形成し、B成分で橋架けされた柔軟な網目を形成するため、全体として伸縮性を示し、熱可塑性エラストマー (TPE) として用いられる。近年では、より優れた力学特性を示すTPEの開発が行われており、その例として、高分子成分B中に水素結合性官能基を導入し、物理架橋点として孤立ハードドメインだけではなく、水素結合も有した非共有結合性エラストマーが調製されている。このようなエラストマーは非共有結合の動的特性、すなわち解離・再結合による力学特性の向上が期待されるが、このコンセプトの実用材料への適用は十分に検討されていない。

微視的な相分離を利用した他の材料として、固体高分子形燃料電池の主要な構成部品であり、プロトン伝導性高分子電解質膜として用いられるパーフルオロスルホン酸ポリマーのNafion®が挙げられる。Nafionは、加湿下でフッ素原子を含む疎水性の部位からなるハードな

相と、側鎖のスルホン酸基部位と水を含有した混合相とに微視的に相分離し、前者が膜形状を維持する役割を担う。このような加湿したNafion膜は 100 mS cm^{-1} 程度の非常に高いプロトン伝導率を示すが、無水環境下では伝導性を示さず、燃料電池が作動しなくなってしまう。そのため無水環境下でも伝導性を示す高分子電解質膜の開発が求められている。無水環境下でも伝導性を示す膜を得るには、高プロトン伝導性を示す不揮発性の強酸性液体で膨潤させる等の工夫が必要であるが、水蒸気にさらされる場合とは異なり、大量の液体にさらされると高分子は溶解してしまうため、高分子を架橋したり、自己組織化によりハードドメイン等を形成させる必要がある。

以上を踏まえ、本論文ではChapter 2で実用TPEの一つであるSISにイオン性官能基を導入することにより、優れた力学特性を示すエラストマーを創製した。また、Chapter 3、およびChapter 4では化学架橋された高分子膜、あるいはブロック共重合体膜を強酸性液体で膨潤させることで、無水環境下でも加湿したNafion膜の性能に匹敵する 100 mS cm^{-1} 以上の高プロトン伝導率を示す膜を創製した。

Chapter 2. Block polymer-based thermoplastic elastomers with noncovalent cross-links (非共有結合性架橋点を有するブロック共重合体熱可塑性エラストマー)

非共有結合性エラストマーに関する学術的先行研究の多くでは、会合力の弱い水素結合が使用されており、引張試験で見積もられるタフネス(破断までに要するエネルギー)は 100 MJ m^{-3} 以下のものがほとんどで、実用TPEが示すタフネス(約 100 MJ m^{-3})には劣り、その力学特性は不十分なものであった。そこでChapter 2では、約 100 MJ m^{-3} のタフネスを示す実用のポリスチレン-ポリイソプレン-ポリスチレントリブロック共重合体(SIS)をベースポリマーとし、化学修飾により会合力の強く、イオン凝集を生じるイオン性官能基を導入することで、高タフネスを示すTPEの創製を試みた。

数平均分子量 150k (GPC換算)、ポリスチレン含有率 $19 \text{ wt}\%$ のSISを無水マレイン酸と 150°C 以上で反応させ、ポリイソプレンブロック中に無水コハク酸ユニットを $5.1 \text{ mol}\%$ 導入した。続いて、導入された無水コハク酸ユニットと n -ブチルアミンとを反応させてアミド基とカルボキシ基とし、さらにカルボキシ基に対してナトリウムメトキシドを反応させることで、イオン性のカルボキシレート基を有するSIS(iSIS)を得た。SIS、iSISをそれぞれ溶液キャストにより膜とし、室温で引張試験(つかみ具間距離:約 10 mm 、初期歪み速度: 0.10 s^{-1} 、引張速度:約 1.0 mm s^{-1})を行った。

官能基導入前のSISではヤング率、破断伸び、引張強度、応力-歪み曲線の内面積値(タフネス)はそれぞれ 2.7 MPa 、 2920% 、 9.1 MPa 、 112 MJ m^{-3} であった。iSISの対応する測定値はそれぞれ 9.8 MPa 、 2600% 、 43.1 MPa 、 480 MJ m^{-3} であり、破断伸びはSISとほぼ同様であるにもかかわらず、極めて高い応力を示し、それゆえ高タフネスを示した。これは、iSIS中でイオン対の凝集が生じ、見かけ上の架橋点密度が高くなったのに加え、伸長時にイオン対の凝集の解裂・会合が繰り返され、分子鎖にかかる応力が分散されたためと考えられる。iSISのタフネス(480 MJ m^{-3})は現時点で世界トップクラスの値であり、実用TPEへのイオン性官能基の導入が高タフネスなTPEを得るのに有効であることが明らかとなった。

Chapter 3. Highly proton-conductive membranes composed of cross-linked polymers swollen with acid under nonhumidification (酸で膨潤された架橋された高分子からなる無水系高プロトン伝導膜)

無水環境下でもプロトン伝導が生じる膜としてリン酸をドーブしたポリベンズイミダゾール(PBI)膜が開発されているが、比較的高温の 130°C で使用しても 5.6 mS cm^{-1} の伝導率しか示さず、加湿したNafion®膜を代替できるものではなかった。 100°C 程度の中温域かつ無水環境下で 100 mS cm^{-1} 程度の高いプロトン伝導率を示す膜を得るには、水がなくても

遊離プロトンを生じる強酸性液体を大量に高分子膜に浸透させ、また、形状を維持する固体膜として扱うために塩基性官能基を有する高分子を架橋させれば良いと考えられる。以上の考えに基づき Chapter 3 では、塩基性官能基を有する高分子を架橋させ、さらに大量の強酸性液体で膨潤させることで、無水環境下でも 100 mS cm^{-1} 程度の高プロトン伝導率を示すプロトン伝導膜の調製を目指した。

ラジカル重合により化学架橋されたポリ(4-ビニルピリジン)(CL-P)を合成した。CL-P膜を難揮発性の強酸性液体である硫酸(H_2SO_4)で膨潤させることで膜試料(CL-P/ H_2SO_4)を調製し、無加湿下、 $50\sim 120^\circ\text{C}$ の範囲で交流インピーダンス法によってプロトン伝導率を測定した。

硫酸含有量が 55 wt%の CL-P/ H_2SO_4 は、室温でガラス状の固体であり、無加湿下、 $50\sim 120^\circ\text{C}$ において 0.1 mS cm^{-1} オーダーの低い伝導率(120°C で 0.15 mS cm^{-1})を示したが、60 wt%となると室温でゲル状の固体となり、伝導率は2~3桁上昇して 10 mS cm^{-1} 程度の値(120°C で 19 mS cm^{-1})を示した。伝導率の大幅な上昇は、①膜中の架橋ポリマーの分子運動性、②酸-塩基複合体形成に使用されない硫酸から生じる遊離プロトンの量、の2つが大きくなったためと考えられる。さらに硫酸含有量が 82 wt%の試料は、無加湿下にもかかわらず、 $50\sim 120^\circ\text{C}$ で 100 mS cm^{-1} 程度の非常に高い伝導率(120°C で 160 mS cm^{-1})を示し、これは硫酸含有量が増えたことで遊離プロトンの濃度がさらに高まったためと考えられる。以上のように、塩基性官能基を有する高分子を架橋させ、さらに大量の強酸性液体で膨潤させる新規分子設計により、無加湿下にもかかわらず 100 mS cm^{-1} 以上の高プロトン伝導率を示す膜を作製できた。

Chapter 4. Anhydrous proton conductivity of acid-swollen block polymer electrolyte membranes (酸で膨潤されたブロック共重合体電解質膜の無加湿下でのプロトン伝導率)

Chapter 3 では、形状を維持する固体膜として扱うためにポリマーは化学架橋させていたが、ABA トリブロック共重合体の自己組織化によって物理架橋点として振る舞う孤立ハードドメインを形成させてもよいはずである。そこで Chapter 4 では、化学架橋された高分子の代わりにブロック共重合体を用い、その膜を H_2SO_4 で膨潤させることで、無水環境下で 100 mS cm^{-1} 以上の高いプロトン伝導率を示す膜の調製を目指した。

可逆的付加開裂連鎖移動(RAFT)重合により、ポリスチレン-*b*-ポリ(4-ビニルピリジン)-*b*-ポリスチレントリブロック共重合体(S-P-S、全体分子量: 461 k、Sの体積分率: 0.074)を合成し、硫酸で膨潤させた膜試料(S-P-S/ H_2SO_4)を調製した。

硫酸含有量が 80 wt%の試料では、無加湿下にも拘らず、 100 mS cm^{-1} 程度の非常に高い伝導率(95°C で 140 mS cm^{-1})を示し、物理架橋点として振る舞う孤立ハードドメイン形成するトリブロック共重合体を利用することでも無加湿下、約 100°C で 100 mS cm^{-1} 以上の高いプロトン伝導率を示す膜を調製することができた。S-P-Sは化学架橋されていないために成形加工性に優れ、CL-Pを用いた膜よりも実用材料応用としての高いポテンシャルを有すると考えられる。

Chapter 5. Summary (総括)

本論文では Chapter 2 で実用 TPE の一つである SIS の化学修飾によりイオン性官能基を導入することで、世界トップクラスのタフネス (480 MJ m^{-3}) を示す TPE を創製した。また、Chapter 3、および Chapter 4 では、塩基性官能基を有する高分子を化学架橋させた膜、もしくは物理架橋点として振る舞う孤立ハードドメインを有した膜を大量の強酸性液体 H_2SO_4 で膨潤させることで、無水環境下でも加湿 Nafion 膜に匹敵する 100 mS cm^{-1} 程度の高プロトン伝導率を示す新規電解質膜を作製することができた。